

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-279185

(43)Date of publication of application : 04.10.1994

(51)Int.Cl.

C30B 29/04

C23C 16/26

(21)Application number : 05-066992

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 25.03.1993

(72)Inventor : HIRABAYASHI KEIJI
YAMAGAMI ATSUSHI

(54) FORMING METHOD OF DIAMOND CRYSTAL AND DIAMOND CRYSTAL FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To stably form a planer diamond excellent as an electronic material at a high forming rate into a large area by forming a diamond crystal by high frequency plasma by specifying the frequency and the bias voltage on the base body.

CONSTITUTION: When a diamond crystal is formed by crystal deposition method by high frequency plasma, the frequency of high frequency waves is specified to 40-250MHz and the bias voltage almost equal to the plasma potential is applied on the base body. The frequency range including 40-250MHz is generally called as a VHF range, and formation of diamond by using VHF plasma is performed by CVD or sputtering. The diamond crystal formed by this method has good crystallinity showing ≤ 1 I1333/I1580, more preferably ≤ 0.5 , wherein I1333 is the peak of the diamond crystal (1333cm^{-1}) and I1580 is the peak of an amorphous carbon or graphite carbon (1580cm^{-1}).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

特開平6-279185

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/04	D	8216-4G		
C 2 3 C 16/26		8116-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平5-66992	(71)出願人	000001007 キャノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	平成5年(1993)3月25日	(72)発明者	平林 敬二 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ ノン株式会社内
		(72)発明者	山上 敦士 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ ノン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 若林 忠

(54)【発明の名称】 ダイヤモンド結晶およびダイヤモンド結晶膜の形成方法

(57)【要約】

【構成】 高周波プラズマを利用するダイヤモンド結晶形成法、特にCVD法およびスパッタリング法において、(1)高周波の周波数を40MHzないし250MHzとし、(2)プラズマ電位とほぼ等しい基体バイアスを基体に印加し、さらに(3)原料ガス組成、結晶の核発生密度および基体温度を制御することにより、高さの揃った平板ダイヤモンド結晶を形成し、更にそれを成長、合体および膜状成長させることによってダイヤモンド結晶膜を形成する。

【効果】 平板ダイヤモンド結晶および膜厚の均一性の高いダイヤモンド結晶薄膜を、安定的に、高い形成速度で、しかも大面積に形成することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高周波プラズマによる結晶析出法を用いるダイヤモンド結晶の形成方法において、高周波数の周波数を40MHzないし250MHzとし、かつプラズマ電位とほぼ等しい基体バイアスを基体に印加することを特徴とするダイヤモンド結晶の形成方法。

【請求項2】 基体バイアスの電圧値[V]の範囲を、 $-20[V] \leq (\text{プラズマ電位}) - (\text{基体バイアス}) \leq 10[V]$

とする、請求項1記載のダイヤモンド結晶の形成方法。

【請求項3】 プラズマ化学気相蒸着法(プラズマCVD法)を使用して結晶析出を行なう、請求項1または2に記載のダイヤモンド結晶の形成方法。

【請求項4】 プラズマCVD法が、平行平板電極を用いる容量結合型プラズマCVD法である、請求項3記載のダイヤモンド結晶の形成方法。

【請求項5】 プラズマCVD法が、ワークコイルを用いる誘導結合型プラズマCVD法である、請求項3記載のダイヤモンド結晶の形成方法。

【請求項6】 スパッタリング法を使用して結晶析出を行なう、請求項1または2に記載のダイヤモンド結晶の形成方法。

【請求項7】 (1)少なくとも水素、炭素および酸素を含み、炭素濃度が10%以下であり、しかも単位量当たりの酸素原子数の炭素原子数に対する比の値が、0.5ないし1.2である原料ガスを用い、(2)結晶の核発生密度を 2×10^6 個/mm²以下に制御し、しかも(3)基体温度を400℃ないし900℃とすることにより、形成される結晶を、高さ/横幅の値が1/4以下の平板ダイヤモンド結晶とする、請求項3ないし5のいずれかに記載のダイヤモンド結晶の形成方法。

【請求項8】 (1)少なくとも水素および酸素を含み、単位量当たりの酸素原子数の水素原子に対する比の値が0.005ないし1であるスパッタガスを用い、

(2)基体温度を400℃でないし900℃とすることにより、形成される結晶を、高さ/横幅の値が1/4以下の平板ダイヤモンド結晶とする、請求項6記載のダイヤモンド結晶の形成方法。

【請求項9】 請求項7または8記載の方法により、多数の平板ダイヤモンド結晶を形成、成長、合体および膜状成長させる、ダイヤモンド結晶膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子材料として優れた特性を持つ平板状形状を有する平板ダイヤモンドおよびダイヤモンド結晶薄膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ダイヤモンドは、大きなバンドギャップ(5.5eV)、大きなキャリア移動度(電子1800cm²/V・S、正孔1600cm²/V・S)、大

な熱伝導度[2000W/(m・K)]を持ち、更に高硬度で耐摩耗性に優れる等の他の材料では得られない種々の特性を有している。

【0003】 このため、近年、気相からのダイヤモンド合成、特に化学的気相析出法(CVD法)の研究が進んでいる。

【0004】 主なダイヤモンドの形成方法は、以下の通りである。

【0005】 1) タングステン等のフィラメントを2000℃程度に加熱することにより、原料ガスを分解して基体上にダイヤモンド結晶を析出させる熱フィラメントCVD法。

【0006】 2) マイクロ波(通常2.45GHz)プラズマにより原料ガスを分解して基体上にダイヤモンド結晶を析出させるマイクロ波プラズマCVD法。

【0007】 3) RFプラズマ(通常13.56MHz)により原料ガスを分解して基体上にダイヤモンド結晶を析出させるRFプラズマCVD法。

【0008】 4) 酸素-アセチレン炎を用いてダイヤモンド結晶を形成する燃焼炎法。

【0009】 5) マイクロ波と磁場を組み合わせるECR(電子サイクロトロン共鳴)放電を形成して原料ガスを分解して基体上にダイヤモンド結晶を形成するECRプラズマCVD法。

【0010】 6) 大気圧近傍の圧力で直流又は高周波の熱プラズマにより原料ガスを分解してダイヤモンド結晶を形成する熱プラズマCVD法。

【0011】 7) さらに最近、30〜300MHzの超短波域のプラズマを用いたプラズマCVD法が提案されている(特開平5-32489号公報)。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来例のダイヤモンド結晶の形成方法には以下のような問題点があった。

【0013】 1) の熱フィラメントCVD法は、大面積化が可能で、かつダイヤモンド結晶の形成速度も比較的速度いが、フィラメントが時間と共に炭化又は劣化して、ダイヤモンド形成の再現性が乏しいという欠点を持つ。

【0014】 2) のマイクロ波プラズマCVD法は、プラズマ密度が高く、ダイヤモンド結晶の形成速度が比較的大きく、再現性も良いが、プラズマ局在化し易く、大面積化が難しいという欠点を持つ。

【0015】 3) のRFプラズマCVD法は大面積化が可能で、再現性も良いが、プラズマ密度が低く、ダイヤモンド結晶の形成速度が低いという欠点がある。

【0016】 4) の燃焼炎法は、ダイヤモンド結晶の形成速度が非常に大きいが、再現性が悪く、また大面積化が難しい。

【0017】 5) のECRプラズマCVD法は大面積化が可能で、再現性も良好であるが、ECR放電形成のた

めには圧力を低く（一般的には100Pa以下）する必要があり、このためダイヤモンド結晶の形成速度が遅いという欠点がある。

【0018】6）の熱プラズマCVD法は、ダイヤモンド結晶の形成速度が非常に速く、再現性も良好であるが、大面積化が困難である。

【0019】7）の超短波域（30～300MHz）のプラズマCVD法は、大面積化が可能であり、再現性も良好で、前述の方法に比べて好適な方法であるが、プラズマから数十eVのエネルギーを有するイオン衝撃を受けるため、ダイヤモンド結晶の形成速度の低下および結晶性の劣化が認められる場合があり、さらなる結晶成長速度の向上と結晶性の向上が望まれている。

【0020】本発明は、上記従来例の問題点を解決し、ダイヤモンド結晶を再現性良く、かつ大きい形成速度で、更に大面積で形成するために鋭意検討した結果なされたものである。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明は、高周波の周波数を40MHzないし250MHzとする、高周波プラズマによる結晶析出法を用いるダイヤモンド結晶の形成方法、ならびにその方法を用いた平板ダイヤモンド結晶およびダイヤモンド結晶膜の形成方法を提供する。

【0022】以下、本発明を詳細に説明する。

【0023】本発明者らは、ダイヤモンド結晶を大きい形成速度で、かつ大面積で合成するため、ダイヤモンド結晶の形成方法、特にプラズマ発生方法について再検討を行ない本発明に至ったものである。

【0024】前述したように、マイクロ波放電（通常2.45GHz）は、プラズマ密度が高いが、プラズマが局在化し易く、大面積化が難しい。またRF放電（通常13.56MHz）は、プラズマが広がり易く、大面積化は可能であるがプラズマ密度が低い。両方法のこれらの欠点を克服するため、本発明者らは、両方法の中間領域の周波数、特に40MHzから250MHz、望ましくは80MHzから200MHzのプラズマ放電を用いてダイヤモンド形成を試みたところ、広い領域に高いプラズマ密度でプラズマが形成され、高い形成速度で、かつ大面積にダイヤモンド結晶が形成できることを見出したものである。

【0025】前記、40MHzから250MHzの周波数を含む周波数領域は、一般的にVHF領域と呼ばれている。以下では、これらの周波数領域を単にVHFと呼び、更にこれらの周波数で形成されたプラズマをVHFプラズマと呼ぶ。

【0026】VHFプラズマCVD法においては、基体はプラズマ電位の効果により、数十eVのエネルギーを有する正イオンの衝撃を受ける。これは、13.56MHzのRFプラズマCVD法におけるイオン衝撃のエネルギーの値、100eV以上と比べると小さな値である

が、特に500Pa以下の低圧領域では、このイオン衝撃のためにダイヤモンド結晶形成速度が低下し、さらに結晶性の劣化（ダイヤモンド結晶のアモルファス化、さらにはグラファイト結晶化）も観察される。このため本発明においては、基板にプラズマ電位とはほぼ同程度の正バイアスを印加して、イオン衝撃を除去する。この正バイアス印加により、ダイヤモンド結晶形成速度および結晶性の向上が図られる。

【0027】このとき基体に印加するバイアスの値は、プラズマ電位と同程度が好ましく、具体的には

$$-20[V] \leq (\text{プラズマ電位}) - (\text{基体バイアス}) \leq 10[V],$$

望ましくは、

$$-10[V] \leq (\text{プラズマ電位}) - (\text{基体バイアス}) \leq 5[V],$$

とする。例えば、プラズマ電位が30Vの場合、基体バイアスは20～50V、望ましくは25～40Vとする。すなわち、正イオンのエネルギーを10eVとする。ことによりイオン衝撃が抑えられ、好適なダイヤモンド結晶が形成される。プラズマ電位が30Vの場合、基体バイアスを30V以上とすると、正イオンのイオン衝撃とは逆に、基体に負イオンまたは電子線衝撃が起こる。しかしながら、ダイヤモンド形成用原料ガス（主として水素、炭化水素、酸素など）の場合、負イオンは非常に少ないため、主として電子線衝撃となる。この電子線衝撃は、正イオンに比べるとダイヤモンド結晶形成への悪影響が小さいので、基体バイアスとしてプラズマ電位以上の電圧を印加しても構わない。ただし、電子線衝撃により基体の表面温度が上昇するため、基体温度上昇を抑制するためにも、基体バイアスをプラズマ電位より20V以上大きくすることは好ましくない。以後、この（プラズマ電位）－（基体バイアス）の値を V_{fs} とする。

【0028】また、圧力が500Paより高い場合、イオンはプラズマ中の他の原子、分子、ラジカルなどの衝突によりエネルギーを失うため、基体へのイオン衝撃が弱まり、圧力が500Pa以下の場合にくらべて低い基体バイアスで、ダイヤモンド結晶形成速度が高くなり、結晶性が良好となる。このため、基体をアースに接地した場合でも十分高いダイヤモンド形成速度と良好な結晶性が実現できる。このため、基体をアースに接地した場合でも、十分高いダイヤモンド形成速度と良好な結晶性が実現できるが、好適にはプラズマ電位と同程度の正バイアスを基体に印加する。

【0029】ダイヤモンド結晶の結晶性は、X線回折法、電子線回折法、電子線エネルギー損失スペクトル法、カソードルミネッセンス法など種々あるが、アモルファス状炭素やグラファイト状炭素の検出にはラマン分光分析法が有効である。ラマン分光分析法によれば、ダイヤモンド結晶のピークは、 1333 cm^{-1} 付近に観察され、さらにアモルファス状炭素またはグラファイト状

炭素は、 1350 cm^{-1} および 1580 cm^{-1} 付近にブロードなピークを持つ。

【0030】本発明の形成方法で形成されるダイヤモンド結晶は、ダイヤモンド結晶のピーク (1333 cm^{-1}) とアモルファス炭素またはグラファイト炭素のピーク (1580 cm^{-1}) の比 (I_{1333}/I_{1580}) が1以下、好適には0.5以下の良好な結晶性を有するダイヤモンド結晶となる。

【0031】本発明において、VHFプラズマを用いたダイヤモンド形成方法として、CVD法およびスパッタ法を用いることができる。

【0032】上記CVD法に用いる原料ガス中の炭素源としては、メタン、エタン、エチレン、アセチレン等の炭化水素ガス、アルコール、アセトン等の常温で液状の有機化合物、一酸化炭素又はハロゲン化炭素等を用いることができる、更に適宜、水素、酸素、塩素、フッ素を含むガスを添加することができる。一般的には、主たる原料ガスである水素と炭素源ガスの比が、1:0.001から1:1の混合ガスを用いる。また、半導体ダイヤモンドを形成する場合は、原料ガス中にp型半導体であればホウ素、n型半導体であればリン、リチウム、ナトリウム等を含有するガスを添加する。更に、炭素源として液体有機化合物を用いる場合は、液体有機化合物中にホウ素、リン、リチウム、ナトリウム単体および/又はその化合物を添加することも可能である。

【0033】また、スパッタ法に用いるスパッタターゲットとしては、黒鉛・ガラス状炭素およびダイヤモンドを用いることができるが、一般的には黒鉛を用いる。また、スパッタガスとしては、アルゴン、ネオン、ヘリウム等の希ガスおよび水素、酸素、塩素、フッ素を含むガスを一種又は二種以上混合して用いることができる。一般的には、主たる原料ガスである希ガスと水素との比が1:0.01から1:100の混合ガスを用いる。また、半導体ダイヤモンドを形成する場合は、スパッタガス中にp型半導体であればホウ素、n型半導体であればリン、リチウム、ナトリウム等を含有するガスを添加するか又はターゲット中にこれらの元素を含有させる。

【0034】両方法において、基体温度は 300°C から 1400°C 、好適には 500°C から 1000°C とすることが望ましい。

【0035】また、圧力はCVD法においては、 10 Pa から 10^6 Pa 、好適には 10^2 Pa から $5\times 10^4\text{ Pa}$ 、更に好適には 10^3 Pa から 10^4 Pa が望ましい。スパッタ法においては、 1 Pa から 10^4 Pa 、好適には 10 Pa から $5\times 10^3\text{ Pa}$ 、更に好適には $5\times 10\text{ Pa}$ から 10^3 Pa が望ましい。

【0036】本発明で用いられるCVD装置の一形態を図1に示す。本装置においては、減圧可能な反応容器1中に絶縁材料11により反応容器1とは電気的に絶縁された高周波電極2および対向電極として基体3が配置さ

れている。基体3は基体支持台4に保持され、内部の加熱ヒーター5によりその内側より加熱され、さらに直流電源15により基体バイアスが印加される。高周波電極2のまわりには、高周波電極2と反応容器1との間で放電が発生しないように、アースシールド6が配置されている。VHF電源7は整合回路8を介して高周波電極2に接続されている。9は真空排気手段、10はガス供給手段である。

【0037】また、本発明で用いられるスパッタ装置の一形態を図2に示す。本装置においては、減圧可能な反応容器1中に絶縁材料11により反応容器1とは電気的に絶縁された高周波電極2および対向電極として基体3が配置されている。高周波電極2上には、グラファイトターゲット12が固定されている。また、高周波電極2中には、マグネット13が配置されている。基体3は基体支持台4に保持され、内部の加熱ヒーター5によりその内側より加熱され、さらに直流電源15により基体バイアスが印加される。高周波電極2のまわりには、高周波電極2と反応容器1との間で放電が発生しないように、アースシールド6が配置されている。VHF電源7は整合回路8を介して高周波電極2に接続されている。また、高周波電極2にはローパスフィルター14を介して、直流電源15が接続されており、ターゲット12に直流バイアスを印加し、スパッタ速度を向上させることができる。9は真空排気手段、10はガス供給手段である。

【0038】また、本発明においては、平板形状を有する平板ダイヤモンド結晶を形成することもできる。

【0039】本発明でいう平板ダイヤモンド結晶の断面の模式図を図4に、また従来の粒子状ダイヤモンド結晶の断面の模式図を図5に示す。

【0040】図4中41は基体で、その上面に本発明にかかる平板ダイヤモンド結晶42が形成されている。この平板ダイヤモンド結晶42の基体面に垂直な方向の長さ(高さ)hの、基体面に平行な方向の長さ(横幅)Lに対する比(h/L)は $1/4$ 以下、一般的には $1/4.5$ 以下、好ましくは $1/5\sim 1/1000$ である。また、結晶上面42aは{111}面であり、基体面41aとなす角は0から 10° 間で基体面と実質的に平行になっている。

【0041】以下、このような形態を持つダイヤモンド結晶を平板ダイヤモンド結晶という。

【0042】また、従来の粒子状ダイヤモンド結晶52は、高さhと横幅Lの比(h/L)が $1/3$ 以上、一般的には $1/2$ 以上となる。なお、51は基体である。

【0043】以下、このような形態のダイヤモンド結晶を粒子状ダイヤモンドという。このとき、粒子上面と基体51とがなす角 θ は、一般的にはランダムとなる。

【0044】本発明で述べる平板ダイヤモンド結晶は、非常に高品質な結晶を形成する条件でのみ形成すること

ができる。例えば、以下で述べるCVD法およびスパッタ法における条件下で平板ダイヤモンド結晶を形成する方法がある。

【0045】

(1) CVD法による平板ダイヤモンド結晶の形成

原料ガスは、少なくとも水素、炭素および酸素を含んでいることが必要で、1種の原料ガスの組成式中に上記元素を含んでもよく、またいずれかの元素を組成式の中に含む原料ガスを複数を組み合わせても良い。この場合、その原料ガス中の炭素源濃度は10%以下とする必要がある。ここで言う炭素源濃度とは、

$$\frac{(\text{炭素源ガス流量}) \times (\text{炭素源ガス組成式中の炭素数})}{(\text{全原料ガス流量}) \times 100}$$

である。炭素源ガス中の炭素数は、例えばメタン(CH_4)なら1、プロパン(C_3H_8)なら3、アセトン(CH_3COCH_3)なら3となる。この炭素源濃度を10%以下とする理由は、ダイヤモンド結晶の過飽和度を抑え、特に高さ方向の結晶成長を抑制するためである。炭素源濃度に下限は特にないが0.01%以下では平板ダイヤモンド結晶の実用的な形成速度が得られない場合がある。

【0046】更に、CVD法においては、原料ガス中の酸素と炭素の原子数比(O/C)は、 $0.5 \leq \text{O}/\text{C} \leq 1$ 、2、望ましくは0.75 $\leq \text{O}/\text{C} \leq 1$ とする。0.5未満では酸素の添加効果がなく、また1.2を越えると酸素のエッチング効果で実用上使用可能なダイヤモンド形成速度を得ることができない。上記 O/C 値を調節するために、例えば、 O_2 、 H_2 、 O 、 N_2 等の酸素添加ガスを原料ガス中に添加することができる。

【0047】また、アルコール等の酸素含有有機化合物を炭素源として用いる場合は、比較的低い O/C 値でも平板ダイヤモンド結晶が形成可能である。例えば、原料ガスとして水素とエタノール($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)を用いた場合、 $\text{O}/\text{C}=0.5$ で、良質の平板ダイヤモンド結晶が形成可能である。この理由の詳細は不明であるが、酸素含有有機化合物の場合は、酸素の活性種(OH ラジカル)が形成されやすいと考えられる。

【0048】また、本発明の平板ダイヤモンド結晶は、比較的核発生密度が低いときに形成される。例えばプラズマCVD法および熱フィラメントCVD法では、 2×10^4 個/ mm^2 以下のときのみ、平板ダイヤモンド結晶が形成される。この理由の詳細は不明であるが、本発明の平板ダイヤモンド結晶の形成には高さ方向の成長を抑えるために、十分な量のエッチングガス(水素ラジカル、又は OH ラジカル)が必要であり、また横方向の成長を促進させるため、側面にも十分な量のダイヤモンド形成に関与する活性種(CH ラジカル種等)が到達することが必要である。このため、核発生密度を低くしなければならないと考えられる。なお核発生密度の制御は、例えば特開平2-30697号明細書に記載

の選択堆積法によって行なうことができる。

【0049】また、基体温度を、 400°C から 900°C 、望ましくは 500°C から 750°C 、更に望ましくは 600°C から 700°C とすることにより、上面が3角形又は6角形のモルフォロジーの{111}面よりなる平板ダイヤモンド結晶が形成される。

【0050】

(2) スパッタ法による平板ダイヤモンド結晶の形成

スパッタガスには、少なくとも水素と酸素が含まれていることが必要で、これに適宜、希ガスを添加する。酸素と水素の比(O/H)は、0.005から1であり、望ましくは0.01から0.1である。0.005より小さい場合は、酸素添加の効果がなく、また1より大きい場合は、酸素によるダイヤモンド結晶のエッチング効果が大きすぎ、ダイヤモンド結晶の実用的な成長速度を得ることができない。

【0051】また、基体温度を 400°C から 900°C 、望ましくは 500°C から 750°C 、更に望ましくは 600°C から 700°C とすることにより、上面が3角形又は6角形のモルフォロジーの{111}面よりなる平板ダイヤモンド結晶が形成される。

【0052】本発明の平板ダイヤモンド結晶は、単結晶、又は平板中に双晶面が形成された双晶結晶であるが、平板ダイヤモンド結晶には、上面に平行に双晶面の形成されているものが多い。これは、双晶面の形成により凹入角が形成されるため、凹入角効果と呼ばれる働きにより凹入角のある方向に結晶の成長が促進されやすく、平板ダイヤモンド結晶の形成が進むと考えられる。なお、上面に平行に形成された双晶面は一つだけでなく、2個以上形成されることもある。

【0053】更に、多数の平板ダイヤモンド結晶を成長体させて膜状成長させ、ダイヤモンド結晶膜を形成することができる。このダイヤモンド結晶膜は、横方向への成長が促進され粒子同士の高さが比較的高い多数の平板ダイヤモンド結晶が成長合体したものである。膜の凹凸が小さく、例えば、最大表面粗さ100nm以下の平滑性の高い膜である。

【0054】

【実施例】以下に、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。

【0055】(実施例1~4および比較例1~3)本実施例および比較例においては、図1に示すようなCVD装置によりダイヤモンド結晶の形成を行った。

【0056】ダイヤモンド結晶形成の前に、公知の2探針法でプラズマ密度の周波数依存性を測定した。原料ガスを、水素：400ml/min、メタン：4ml/min、酸素：1ml/minとし、圧力：100Pa、高周波出力：500Wとして、種々の周波数でプラズマを発生させて、プラズマ密度を測定した。その結果を図3に示す。図中、○は実施例を、×は比較例を示す。周

波数が40MHzより低い場合、プラズマ密度は $1 \sim 2 \times 10^{11} / \text{cm}^3$ 程度であるが、周波数40MHzを境としてプラズマ密度が大きくなり、80MHz付近では $10^{12} / \text{cm}^3$ 程度となり、これ以上では飽和傾向となる。また、200MHz以上では高周波出力の伝送ロスが大きくなり、更に、250MHzより大きくなると、プラズマ発生が不安定化し、30分以上の連続運転が不可能となる。

【0057】さらに、プラズマ密度測定時と同条件で、イオンエネルギーアナライザーを用いてプラズマ電位の周波数依存性を測定した。イオンエネルギーアナライザーは、基体ホルダー近傍に設置し、イオンの入射量が最大になる電位の値をプラズマ電位とした。その結果を図3中に示す。図中、○は実施例を、×は比較例を示す。周波数が40MHzより低い場合、プラズマ電位は10*

*0V以上と大きな値を持つが、周波数40MHzを境として急激に減少し、80MHz付近で40Vとなり、それ以上の周波数ではほぼ一定の値となった。

【0058】次に、プラズマ密度測定用の探針およびイオンエネルギーアナライザーを取りはずし、各周波数のプラズマを用いてダイヤモンド形成を行なった。基体3としてシリコン単結晶基板(直径3インチ、厚さ400μm)を用い、ヒーター5を用いて750℃に加熱した。その他の条件はプラズマ密度測定時と同様にした。また、各実施例および比較例においては、基体にはプラズマ電位と等しい値の基体バイアスを印加して($V_{\text{bias}} = 0$)、ダイヤモンド結晶形成を行ない、結果を表1に示した。

【0059】

【表1】

	周波数	膜厚	プラズマ安定性
実施例1	42MHz	3μm	◎
実施例2	100MHz	10μm	◎
実施例3	200MHz	12μm	○
実施例4	250MHz	10μm	△
比較例1	13.56MHz	1μm以下	◎
比較例2	27MHz	1μm以下	◎
比較例3	280MHz	放電不安定で ダイヤモンド 形成できず	×

◎：非常に良好

○：良好

△：実用上可能

×：困難

実施例1～4において、ダイヤモンド結晶を、高い形成速度でしかも安定に形成することができた。また、膜厚の均一性も良好であった。

【0060】比較例1および2では、ダイヤモンド結晶の成長速度が小さく、また、比較例3においては放電を安定化できず、ダイヤモンド形成が困難であった。

【0061】(実施例5～8および比較例4～6)本実施例および比較例においては、基体バイアスを変化させてダイヤモンド結晶を形成した。形成条件は、高周波の周波数を100MHzとし、原料ガスを、水素：400ml/min、メタン：4ml/min、酸素：1ml

/minとし、圧力：400Pa、高周波出力：800Wとした。また、ダイヤモンド形成前に、イオンエネルギーの測定を同条件で別途行なったところ、プラズマ電位は30Vであることがわかった。

40 【0062】なお、ダイヤモンド結晶の結晶性は、X線回折およびラマン分光分析法で評価した。すなわち、X線回折によってダイヤモンド結晶およびグラファイト結晶析出の評価、ラマン分光分析法によってダイヤモンド結晶とアモルファス状炭素の析出の評価を行った。結果は表2に示す。表2中、結晶評価の欄で、◎は、X線回折による評価でグラファイト結晶の析出がなく、さらにラマン分光分析法による評価でダイヤモンド結晶のピーク(I_{1332})とアモルファス状炭素のピーク(I_{1500})のピーク比(I_{1332} / I_{1500})が0.5以下であることを示す。また○は、X線回折による評価でグ

ラファイト結晶の析出がなく、さらにラマン分光分析法による評価でピーク比 (I_{1331} / I_{1500}) が1以下であることを示す。さらに×は、X線回折による評価でグラファイト結晶の析出が認められるか、あるいはラマン分*

* 光分析法による評価でピーク比 (I_{1331} / I_{1500}) が1以上であることを示す。
【0063】
【表2】

	基体バイアス	V_{T-S}	膜厚	結晶性
実施例5	20 V	10 V	5 μ m	○
実施例6	30 V	0 V	10 μ m	◎
実施例7	40 V	-10 V	10 μ m	◎
実施例8	50 V	-20 V	8 μ m	○
比較例4	0 V	30 V	1 μ m	×
比較例5	18 V	12 V	3 μ m	×
比較例6	55 V	-25 V	5 μ m	×

◎：結晶性非常に良好

○：結晶性良好

×：結晶性悪い

実施例5～8において、ダイヤモンド結晶が、高い形成速度で、しかも良好な結晶性で形成された。また、膜厚の均一性も良好であった。比較例4および5では、ダイヤモンド結晶の成長速度が小さく、また膜中にアモルファス層の混入が見られ、結晶性も劣っていた。比較例6においては、基体温度が設定値以上となり、ダイヤモンド結晶中にグラファイト結晶の混入が見られた。

【0064】（実施例9）本実施例においては、高周波周波数100MHz、原料ガスを、水素：400ml/min、メチルアルコール：4ml/min（水素ガスでパブリックして導入）とし、圧力：2×10³Pa、高周波出力：800W、形成時間：5時間の形成条件でダイヤモンド形成を行なった。また、ダイヤモンド形成前に、プラズマ電位測定を同条件で別途行なったところ、プラズマ電位は8Vであることがわかった。基体は接地して ($V_{T-S} = 8V$)、ダイヤモンド形成を行なった。

【0065】この条件で形成されたダイヤモンド結晶は、膜厚約12 μ mで、良好な結晶性を有しており、膜厚の均一性も良好であった。

【0066】（実施例10）本実施例では、平板ダイヤモンド結晶を形成した。

【0067】形成条件は、高周波周波数100MHz、原料ガスを、水素：400ml/min、一酸化炭素：20ml/minとし、圧力：8×10³Pa、高周波出力：500W、形成時間：4時間として、基体3とし

でシリコン単結晶基板（直径3インチ、厚さ400 μ m）を用い、それをヒーター5で620℃に加熱してダイヤモンド形成を行なった。さらに基体には基体バイアスを30V印加した。また、ダイヤモンド形成前に、プラズマ電位測定を同条件で別途行なったところ、プラズマ電位は22Vであることがわかった ($V_{T-S} = -8V$)。

【0068】このダイヤモンド形成により、六角形の{111}面が基板に体して平行に配向し、高さ/横幅の比が1/5以下の平板ダイヤモンド結晶が平均粒子径約20 μ mで形成された。

【0069】また、形成条件を10時間とする以外は前記条件と同様な条件でダイヤモンド形成を行なったところ、前記平板ダイヤモンド結晶が成長合体して柱状に成長した、平坦性の良好なダイヤモンド多結晶膜が形成された。

【0070】（実施例11）本実施例では、図6に示すような誘導結合型プラズマCVD装置を用いてダイヤモンド結晶の形成を行なった。

【0071】図中、61は反応容器、62は誘導結合コイルで、高周波電源7およびマッチングボックス8に接続されている。また63はガス導入口で、不図示のガス導入系（ガスボンベ、バルブ、ガス流量調節器）が設置されている。64はガス排気口で、不図示の排気系（メカニカルプースタポンプおよびロータリポンプ）に接続されている。3は基体、4は基体ホルダーで11の絶縁材料で反応容器61と絶縁されている。15は直流電源で、基体3に基体バイアスを印加することができる。

【0072】形成条件は、高周波周波数：100MHz

z、原料ガスを、水素：400ml/min、一酸化炭素：10ml/minとし、圧力： 10^3 Pa、高周波出力：750W、形成時間：4時間として、基体3としてシリコン単結晶基板（直径3インチ、厚さ400μm）を用い、基体温度は800℃とした。また、ダイヤモンド形成前に、プラズマ電位測定を同条件で別途行なったところ、プラズマ電位は15Vであることがわかった（ $V_{ps} = 0V$ ）。

【0073】これにより、膜厚約10μmで、良好な結晶性を有するダイヤモンド結晶が形成された。また、膜厚の均一性も良好であった。

【0074】（実施例12～15および比較例7～9）本実施例および比較例においては、図2に示すようなスパッタ装置を用い、種々の周波数のプラズマを用いてダイヤモンド結晶を形成した。

*

*【0075】形成条件は、ターゲット：黒鉛、原料ガスを、水素：200ml/min、アルゴン：200ml/minとし、圧力： 2×10^2 Pa、高周波出力：500W、ターゲットバイアス：-150Vとして、基体3としてシリコン単結晶基板（直径3インチ、厚さ400μm）を用い、ヒーター5を用いて700℃に加熱した。また、形成時間は5時間とした。結果は表3に示す。

【0076】また、各実施例および比較例においては、ダイヤモンド形成前に、別途プラズマ電位測定を行なった。さらにダイヤモンド結晶形成時には、基体にはプラズマ電位と等しい値の基体バイアスを印加した（ $V_{ps} = 0V$ ）。

【0077】

【表3】

	周波数	膜厚	プラズマ安定性
実施例12	42MHz	3μm	◎
実施例13	100MHz	12μm	◎
実施例14	200MHz	15μm	○
実施例15	250MHz	8μm	△
比較例7	13.56MHz	1μm以下	◎
比較例8	27MHz	1μm以下	◎
比較例9	280MHz	放電不安定で ダイヤモンド 形成できず	×

◎：非常に良好

○：良好

△：実用上可能

×：安定なプラズマ形成不可

実施例12～15において、ダイヤモンド結晶を、高い形成速度でしかも安定に形成することができた。また、膜厚の均一性も良好であった。

【0078】比較例7および8では、ダイヤモンド結晶の成長速度が小さく、また、比較例9においては放電を安定化できず、ダイヤモンド形成が困難であった。

【0079】（実施例16～20および比較例10～12）本実施例および比較例においては、スパッタ法で、基体バイアスを変化させてダイヤモンド結晶を形成し

た。形成条件は、高周波の周波数を100MHzとし、スパッタガスを、水素：200ml/min、アルゴン：100ml/min、酸素：2ml/minとし、圧力：200Pa、高周波出力：800Wとした。さらに、形成時間は6時間とした。また、ダイヤモンド形成前に、プラズマ電位の測定を同条件で別途行なったところ、プラズマ電位は30Vであることがわかった。

【0080】なお、ダイヤモンド結晶の結晶性は、実施例5と同様に、X線回折およびラマン分光分析法で評価した。結果は表4に示す。

【0081】

【表4】

	基体バイアス	V_{T-s}	膜厚	結晶性
実施例17	20 V	10 V	4 μ m	○
実施例18	30 V	0 V	10 μ m	◎
実施例19	40 V	-10 V	12 μ m	◎
実施例20	50 V	-20 V	8 μ m	○
比較例10	0 V	30 V	1 μ m以下	×
比較例11	17 V	13 V	2 μ m	×
比較例12	55 V	-25 V	4 μ m	×

◎：結晶性非常に良好

○：結晶性良好

×

×：結晶性悪い
実施例17～20において、ダイヤモンド結晶が、高い形成速度で、しかも良好な結晶性で形成された。また、膜厚の均一性も良好であった。比較例10および11では、ダイヤモンド結晶の成長速度が小さく、また膜中にアモルファス層の混入が見られ、結晶性も劣っていた。比較例12においては、基体温度が設定値以上となり、ダイヤモンド結晶中にグラファイト結晶の混入が見られた。

【0082】（実施例21）本実施例のダイヤモンド結晶形成はスパッタ法によって行なった。形成条件は、高周波の周波数を100MHzとし、原料ガスを、水素：200ml/min、アルゴン：100ml/minとし、圧力： 2×10^3 Pa、高周波出力：800W、形成時間：5時間とした。また、ダイヤモンド形成前にプラズマ電位の測定を同条件で別途行なったところ、プラズマ電位は6Vであることがわかった。基体は接地して（ $V_{T-s} = 6$ V）ダイヤモンド形成を行なった。

【0083】これにより、膜厚約10 μ mで、良好な結晶性を有するダイヤモンド結晶が形成された。また、膜厚の均一性も良好であった。

【0084】（実施例22）本実施例では、図2に示すスパッタ装置を用いて平板ダイヤモンド結晶を形成した。

【0085】形成条件は、高周波周波数：100MHz、原料ガスを、水素：100ml/min、アルゴン：200ml/min、酸素：2ml/minとし、圧力： 2×10^3 Pa、高周波出力：600W、ターゲットバイアス：-200Vとして、基体3としてシリコン単結晶基板（直径3インチ、厚さ400 μ m）を用い、ヒーター5を用いて650℃に加熱した。形成時間

は6時間とした。また、ダイヤモンド形成前にプラズマ電位の測定を同条件で別途行なったところ、プラズマ電位は6Vであることがわかった。基体バイアスは10V（ $V_{T-s} = -4$ V）で、ダイヤモンド形成を行なった。

【0086】このダイヤモンド形成により、六角形の（111）面が基板に対して平行に配向し、更に、高さ／横幅の値が1／5以下の平板ダイヤモンド結晶が、平均粒子径約20 μ mで形成された。

【0087】また、形成条件を12時間とする以外は前記条件と同様な条件でダイヤモンド形成を行なったところ、前記平板ダイヤモンド結晶が成長合体して柱状に成長した、平坦性の良好なダイヤモンド多結晶膜が形成された。

【0088】

【発明の効果】本発明の方法により、平板ダイヤモンド結晶および膜厚の均一性の高いダイヤモンド結晶薄膜を、安定的に（再現性良く）、高い形成速度で、しかも大面積に形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いるプラズマCVD装置の1実施態様の模式的断面図である。

【図2】本発明に用いるスパッタ装置の1実施態様の模式的断面図である。

【図3】プラズマ密度およびプラズマ電位の周波数依存性を示したグラフである。

【図4】本発明の平板ダイヤモンド結晶の1例の模式的断面図である。

【図5】従来法による粒子状ダイヤモンド結晶の模式的断面図である。

【図6】本発明に用いるプラズマCVD装置の別の実施態様の模式的断面図である。

【符号の説明】

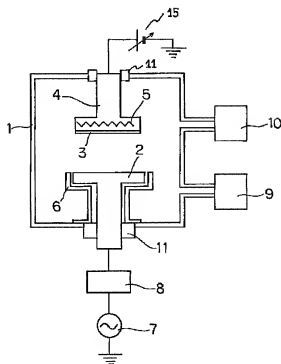
1 反応容器

- 2 高周波電極
3 基体
4 基体支持体
5 加熱ヒーター
6 アースシールド
7 高周波電源
8 整合回路
9 真空排気手段
10 ガス供給手段
11 絶縁材料
12 ターゲット

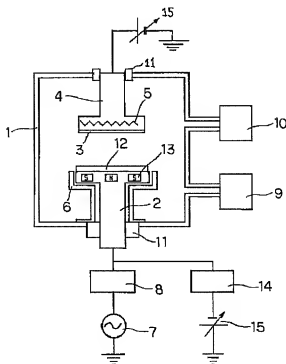
- * 13 マグネット
14 ローパスフィルター
15 直流電源
41, 51 基体
42 平板ダイヤモンド結晶
52 粒子状ダイヤモンド結晶
61 反応容器
62 誘導結合コイル
63 原料ガス導入口
10 64 ガス排気口

*

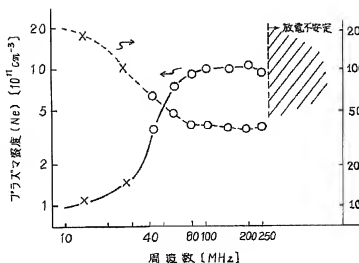
【図1】



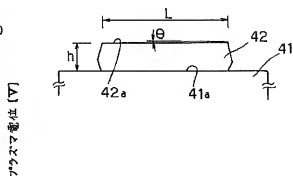
【図2】



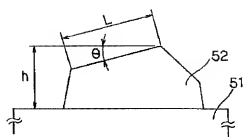
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

